

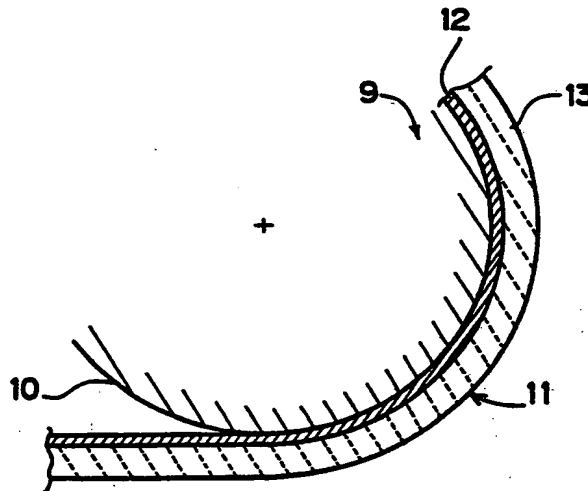


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 H01B 13/00, 12/06, H01F 5/08	A1	(11) 国際公開番号 WO 90/12409 = EP 423 354 (43) 国際公開日 1990年10月18日 (18. 10. 1990)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00421 (22) 国際出願日 1990年3月29日 (29. 03. 90) (30) 優先権データ 特願平1/82556 1989年3月31日 (31. 03. 89) JP 特願平1/179423 1989年7月12日 (12. 07. 89) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) 関西電力株式会社 (THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 林 憲器 (HAYASHI, Noriki) [JP/JP] 高野 信 (TAKANO, Satoshi) [JP/JP] 奥田 繁 (OKUDA, Shigeru) [JP/JP] 一 肇 (HITOTSUYANAGI, Hajime) [JP/JP] 〒554 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 深見久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.) 〒530 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル Osaka, (JP)	(81) 指定国 + CA, DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: METHOD OF HANDLING OXIDE SUPERCONDUCTOR WIRE AND ARTICLE PRODUCED THEREFROM

(54) 発明の名称 酸化物超電導線の取扱い方法およびそれを用いた製品

**(57) Abstract**

A method of handling an oxide superconductor wire (11) which consists of a flexible tape-like substrate (13) having a coefficient of thermal expansion smaller than that of an oxide super-conductor layer (12) provided on the substrate (13). The wire (11) is heat-treated and is then bent so that the layer (12) is positioned inside and the substrate (13) is positioned outside. The tensile strain of the layer (12) can be relaxed and the superconductivity is hardly deteriorated. The superconductivity is hardly deteriorated even when the wire (11) is used as coils (18) or cables by such a handling method.

(57) 要約

可とう性を有するテープ状基材(13)の熱膨張係数がその基材(13)の上に設けられる酸化物超電導層(12)のそれよりも小である酸化物超電導線(11)を、酸化物超電導線(11)を熱処理した後に、酸化物超電導層(12)が内側に、基材(13)が外側に、各々位置する様に酸化物超電導線(11)を曲げる酸化物超電導線(11)の取扱い方法。酸化物超電導層(12)の引張歪が緩和され、超電導特性は劣化し難い。このような取扱い方法で酸化物超電導線(11)をコイル(18)、ケーブル等に用いても超電導特性は劣化し難い。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバードス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	GR ギリシャ	NO ノルウェー
BJ ベナン	HU ハンガリー	RO ルーマニア
BR ブラジル	IT イタリア	SD スーダン
CA カナダ	JP 日本	SE スウェーデン
CF 中央アフリカ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SN セネガル
CG コンゴ	KR 大韓民国	SU ソビエト連邦
CH スイス	LI リヒテンシュタイン	TD チャード
CM カメルーン	LK スリランカ	TG トーゴ
DE 西ドイツ	LU ルクセンブルグ	US 米国
DK デンマーク	MC モナコ	

(1)

明 細 書

発明の名称

酸化物超電導線の取扱い方法およびそれを用いた製品

技術分野

- 5 この発明は、酸化物超電導線の取扱い方法および酸化物超電導線を用いたコイルのような製品に関するものである。

背景技術

- 酸化物超電導材料を、たとえばコイルやケーブルなどの用途に向けようとする場合、これを長尺化するための技術
10 が必要である。また、長尺されたものは、ある程度の可撓性を有していなければならない。

- 上述した要件を満たし得る、酸化物超電導材料を長尺化する方法、すなわちある程度の可撓性を有する酸化物超電導線を得る方法としては、たとえば、可撓性を有する長尺
15 基材上に酸化物超電導層を形成する方法が知られている。このとき、酸化物超電導層を形成する方法としては、蒸着、スパッタリング、C V D等の気相薄膜形成方法を適用することができる。

- 酸化物超電導材料は、一般に、歪、特に引張り歪に対し
20 て弱く、たとえば引張り歪が与えられると、臨界温度、電流密度といった超電導特性が著しく劣化するという欠点があった

また、たとえば引張り歪に関して、これが所定の大きさを越えると、たとえそのような引張り歪が除去されたとし

(2)

ても、引張り歪を与える前に得られていた超電導特性を
はや得ることはできなかった。これに対して、引張り歪が
所定の大きさを越えない場合には、その引張り歪を除去す
れば、引張り歪を与える前に得られていた超電導特性を再
5 現することが可能であった。

ところで、前述したように、酸化物超電導線を得るため、
可撓性を有する長尺基材上に酸化物超電導層を形成すると
き、酸化物超電導層は、少なくとも加熱工程を通ること
によって形成される。したがって、酸化物超電導層をその上
10 に形成するために用いられる長尺基材としては、このよう
な加熱工程に耐えるとともに、この加熱工程において酸化
物超電導層との間で不所望な反応または拡散等が生じない
材料で構成されなければならない。そのため、長尺基材と
しては、たとえば、YSZ（イットリア安定化ジルコニア）
15 が有利に用いられている。YSZ以外にも、酸化物超電導
層をその上に形成するための長尺基材の材料として適した
ものが、いくつかある。

上述のような長尺基材上に酸化物超電導層が形成された
酸化物超電導線は、たとえば、これをエナメル塗布のよう
20 な次の工程に付すための準備段階において、あるいはこれ
を出荷する段階において、ポピンに巻取るという工程が必要
であり、また、酸化物超電導線を用いた製品を得ようと
するとき、たとえばコイルの場合には、これをコイル状に
巻いたり、ケーブルの場合には、これをたとえばパイプ状

(3)

の長尺体の表面に螺旋状に巻付けたりする工程が必要である。このような酸化物超電導線の取扱いにあたっては、そのどれをとってみても、酸化物超電導線を曲げることが必ず行なわれる。しかしながら、このように酸化物超電導線を曲げたとき、必然的に、酸化物超電導層には、歪が生じることが理解されよう。この歪は、前述したように、酸化物超電導層を構成する酸化物超電導材料の超電導特性を劣化させる原因になることがある。

そこで、この発明の目的は、酸化物超電導線を曲げるといった工程を含む酸化物超電導線の取扱いにおいて、上述したような酸化物超電導層の超電導特性の劣化をできるだけ防止し得る、酸化物超電導線の取扱い方法を提供しようとすることである。

また、この発明は、酸化物超電導線が、そこに含まれる酸化物超電導層の超電導特性の劣化をできるだけ防止し得る状態で用いられた製品を提供しようとするものである。

発明の開示

この発明は、可撓性を有する長尺基材上に酸化物超電導層が少なくとも加熱工程を通して形成された酸化物超電導線の取扱い方法に向けられるものであるが、次のような知見に基づき成されたものである。

本発明者は、前述したように、酸化物超電導材料は、一般に、歪に対して弱いという欠点があることを認識していたところが、可撓性を有する或る種の長尺基材上に酸化

(4)

物超電導層が少なくとも加熱工程を通して形成された酸化物超電導線を得てから、或る方向にこれを曲げたとき、酸化物超電導層に必然的に歪が生じているにもかかわらず、超電導特性がほとんど劣化しなかったり、むしろ超電導特性が向上する場合があることを発見した。この原因について、追及した結果、これは、長尺基材の熱膨張係数と酸化物超電導層材料の熱膨張係数の差に起因していることがわかった。すなわち、現在、酸化物超電導線を得るために、酸化物超電導層を形成するのに適した可撓性を有する長尺

5 基材は、そのほとんどが、酸化物超電導層の熱膨張係数よりも小さい熱膨張係数を有している。

10

第1図を参照して、長尺基材1上に、酸化物超電導層2が形成されるとき、たとえば400～1000℃の温度の加熱工程に付される。所望の酸化物超電導層2が形成された後、酸化物超電導層2は、長尺基材1とともに冷却される。この冷却中において、長尺基材1には、矢印記号3で示すような収縮が生じ、他方、酸化物超電導層2には、矢印記号4で示すような収縮が生じる。このとき、長尺基材1の熱膨張係数が酸化物超電導層2の熱膨張係数よりも小さいことを示すため、矢印記号3は矢印記号4よりも短く

15 図示されている。したがって、冷却後においては、このような熱膨張係数の差に基づき、矢印5で示すように、酸化物超電導層2には、引張り歪が与えられる。

20

この発明は、第1図に示すように、長尺基材1の熱膨張

(5)

係数が酸化物超電導層 2 の材料の熱膨張係数よりも小さい、酸化物超電導線に向けられるものである。

この発明において、前述した技術的課題を解決するため、酸化物超電導線の取扱いにあたっては、曲げ中心に対して、
5 酸化物超電導層が内側に、かつ長尺基材が外側に位置するように、酸化物超電導線が曲げられる。再び第 1 図を参照して説明すれば、上述したような特徴的な取扱い方法によれば、酸化物超電導層 2 に予め与えられている矢印記号 5 で示した引張り歪は、緩和されるようになる。

10 この発明において、長尺基材としては、好ましくは、テープ状のものが用いられる。

また、上述したような熱膨張係数の条件を満たし得る長尺基材の材料としては、たとえば、ジルコニア、アルミナ、ガラス、チタン、ジルコニウム、タングステン、白金、クロム、ニッケル、ニオブ、モリブデン、鉄、ステンレス鋼
15 およびニッケル合金などがある。

この発明では、また、上述したような酸化物超電導線を用いた製品が提供される。この製品において、酸化物超電導線は、曲げ中心に対して、酸化物超電導層が内側に、かつ長尺基材が外側に位置するように、曲げられた状態とさ
20 れている。

上述した製品としては、たとえば、酸化物超電導線を用いたコイル、酸化物超電導線を巻取ったポビン、長尺体の表面に酸化物超電導線を螺旋状に巻いてなるケーブル、な

(6)

どがある。

この発明によれば、酸化物超電導線は、そこに含まれる酸化物超電導層において不可避免的に残存している引張り歪が解放されるように取扱われるので、酸化物超電導層の超電導特性を劣化させることが防止される。なお、この発明によれば、超電導特性の劣化を単に防止するだけでなく、むしろ、超電導特性の向上が期待できる場合もある。また、前述したように、酸化物超電導線を曲げるとき、酸化物超電導層に予め与えられている引張り歪は、緩和されるだけでなく、逆に圧縮歪を生じる場合もあるが、このような圧縮歪は、引張り歪ほど、超電導特性に悪影響を及ぼさず、また、超電導特性をより向上させる場合もあり得ることがわかっている。

この発明において、長尺基材として、テープ状のものを
用いると、酸化物超電導線を所望の方向に曲げることがより容易になる。

また、この発明にかかる取扱い方法を用いて得られたコイル、ケーブルのような製品、またはボビンのような中間製品によれば、酸化物超電導線が有する超電導特性を最大限に利用することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、この発明が生まれる契機となった酸化物超電導線の製造工程における熱膨張係数の影響を示す説明図である。

(7)

第2図は、この発明の実施例1において用いられる装置を概略的に示す説明図である。

第3図は、第2図に示した巻取室8に配置されるボビン9を示す正面図である。

5 第4図は、第3図に示したボビン9の巻芯10に酸化物超電導線11が巻かれる状態を示す拡大断面図である。

第5図は、この発明の実施例2により得られたコイル18の一部を示す正面図である。

第6図は、第5図に示したコイル18に含まれる酸化物超電導線14の一部を拡大して示す断面図である。

発明の実施するための最良の形態

実施例1

レーザ蒸着法を用いて、 $Y-Ba-Cu-O$ 系超電導物質を、安定化ジルコニアからなるテープ状の長尺基材（幅
15 5mm、厚み0.1mm）上に、1 μ mの厚みをもって成膜した。成膜条件は、次のとおりである。

ターゲット組成： $Y_1Ba_2Cu_3O_x$

成膜温度：750℃

ガス圧：0.1 Torr

20 ガス： O_2

レーザ波長：193nm

エネルギー密度：1 J/cm²

第2図に示すように、成膜室6において、上述したような成膜を行なった後、長尺基材の移動速度を4cm/時と

(8)

しながら、熱処理室 7 において、得られた酸化物超電導線の熱処理を、900℃で10分間の条件で行なった。続いて、巻取り室 8 において、第 3 図および第 4 図に示すように、ポビン 9 の巻芯 10 上に、酸化物超電導線 11 を 5 ターンだけ巻取った。このとき、第 4 図に示されるように、酸化物超電導層 12 が内側に、かつ長尺基材 13 が外側に位置するように巻取られた。また、巻芯 10 の直径は 30 mm であった。

このようにポビン 9 に巻取られた酸化物超電導線 11 を、液体窒素中に浸漬し、臨界電流を測定したところ、5 A であった。

比較例 1

上述した実施例 1 において、ポビン 9 の巻芯 10 に酸化物超電導線 11 を巻取るとき、酸化物超電導層 12 が外側に位置するようにした以外は実施例 1 と同じ条件で、ポビン 9 に巻取った酸化物超電導線 11 の臨界電流を同じ条件で測定したところ、2 A しかなかった。

実施例 2

実施例 1 と同じ長尺基材および同じ成膜条件を用いて、酸化物超電導線を得た。この酸化物超電導線を用いて、次のように、超電導コイルを作製した。

第 5 図に示すように、酸化物超電導線 14 を、コイル 18 の中心 15 から半径 30 mm の距離となる円周上から巻き始め、5 層まで巻いて、コイル 18 を作製した。このと

(9)

き、第6図に示すように、酸化物超電導線14は、酸化物超電導層16が内側に、かつ長尺基材17が外側に位置するように巻かれた。

このようにして得られたコイル18を、液体窒素中に浸漬し、臨界電流を測定したところ、23 Aの値が得られた。

比較例2

実施例2において、酸化物超電導層16が外側になるように巻いたことを除いて実施例2と同じ条件で、コイルを作製し、同じ条件で臨界電流を測定したところ、8 Aの値しか得られなかった。

比較例3

実施例1によって得られた酸化物超電導線を、巻取ることなく、適当な長さで切断して、直線状態で、液体窒素中の臨界電流を測定したところ、5.2 Aの値が得られた。

実施例3

厚さ50 μm のYSZ (9% Y_2O_3 添加) からなるテープ状の長尺基材上に、レーザ蒸着法により、厚さ2 μm の $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ からなる酸化物超電導層を形成した。成膜条件は、次のとおりである。

ターゲット組成: $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

基材温度: 720℃

レーザピーク出力: 2 J

レーザパルス幅: 15 ns

レーザ周波数: 10 Hz

(10)

O₂ 圧力 : 0.01 Torr

次に、O₂ 中で、950℃で1時間の熱処理を施した。

得られた酸化物超電導線において、酸化物超電導層が内側に、かつ長尺基材が外側に位置するように、直径40 mmまで曲げた場合、臨界電流密度の低下は、8%であった。

比較例 4

実施例 3 と同様の条件で得られた酸化物超電導線において、長尺基材が内側に位置するように、同じく直径40 mmまで曲げた場合、臨界電流密度は、90%以上の低下を示した。

産業上の利用可能性

以上のように、この発明に従って酸化物超電導線を取扱えば、酸化物超電導線に含まれる酸化物超電導層の引張り歪が解放され、酸化物超電導層の超電導特性を劣化させることなく、酸化物超電導線を曲げることができるので、この発明は、酸化物超電導線を曲げなければならない場面に遭遇する、コイル、ケーブルのような製品、またはボビンのような中間製品の製造において有利に適用することができる。

(11)

請求の範囲

1. 可撓性を有する長尺基材上に酸化物超電導層が少なくとも加熱工程を通して形成されたものであり、前記長尺基材の熱膨張係数が前記酸化物超電導層の熱膨張係数より小さい、酸化物超電導線の取扱い方法であって、

曲げ中心に対して、前記酸化物超電導層が内側に、かつ前記長尺基材が外側に位置するように、前記酸化物超電導層を曲げることを特徴とする、酸化物超電導線の取扱い方法。

2. 前記長尺基材がテープ状である、請求の範囲第1項に記載の酸化物超電導線の取扱い方法。

3. 前記長尺基材が、ジルコニア、アルミナ、ガラス、チタン、ジルコニウム、タングステン、白金、クロム、ニッケル、ニオブ、モリブデン、鉄、ステンレス鋼およびニッケル合金からなる群から選ばれた材料によって構成される、請求の範囲第1項に記載の酸化物超電導線の取扱い方法。

4. 可撓性を有する長尺基材上に酸化物超電導層が少なくとも加熱工程を通して形成されたものであり、前記長尺基材の熱膨張係数が前記酸化物超電導層の熱膨張係数より小さい、酸化物超電導線を用いた製品において、

曲げ中心に対して、前記酸化物超電導層が内側に、かつ前記長尺基材が外側に位置するように、前記酸化物超電導層が曲げられた状態とされていることを特徴とする、酸化

(12)

物超電導線を用いた製品。

5. 前記長尺基材がテープ状である、請求の範囲第4項に記載の酸化物超電導線を用いた製品。

6. 前記長尺基材が、ジルコニア、アルミナ、ガラス、
5 チタン、ジルコニウム、タングステン、白金、クロム、ニッケル、ニオブ、モリブデン、鉄、ステンレス鋼およびニッケル合金からなる群から選ばれた材料によって構成される、請求の範囲第4項に記載の酸化物超電導線を用いた製品。

10 7. 前記製品は、前記酸化物超電導線を用いたコイルである、請求の範囲第4項に記載の酸化物超電導線を用いた製品。

8. 前記製品は、前記酸化物超電導線を巻取ったポビンである、請求の範囲第4項に記載の酸化物超電導線を用いた製品。
15

9. 前記製品は、長尺体の表面に前記酸化物超電導線を螺旋状に巻いてなるケーブルである、請求の範囲第4項に記載の酸化物超電導線を用いた製品。

1/3

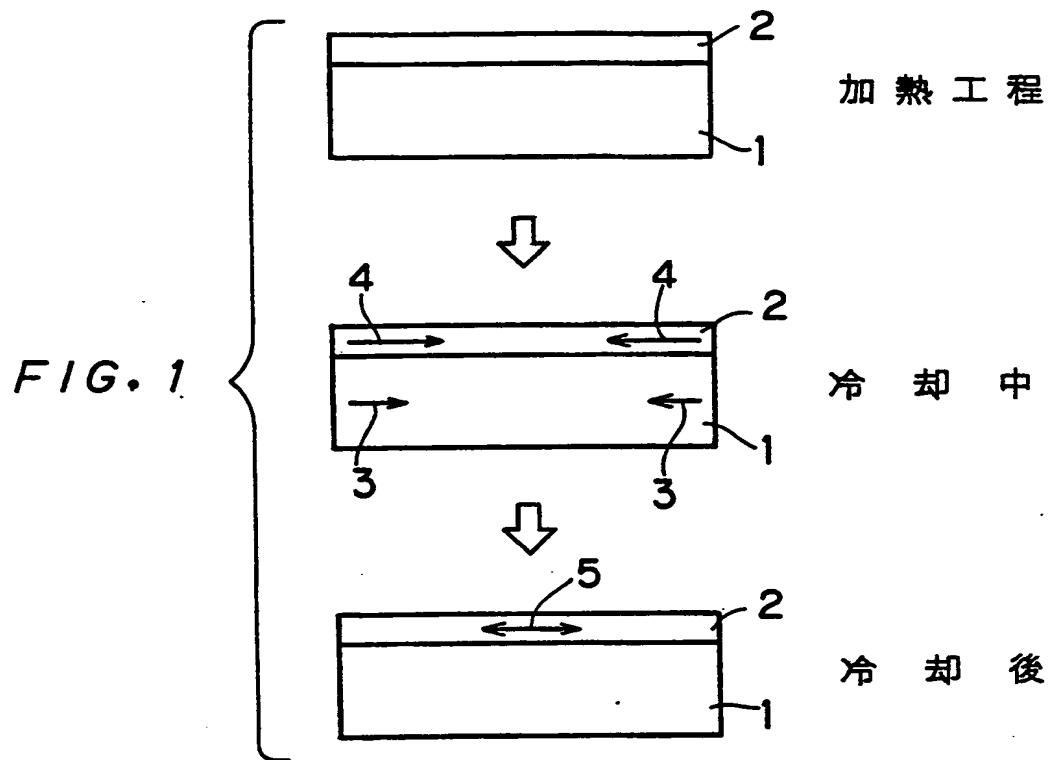


FIG. 2

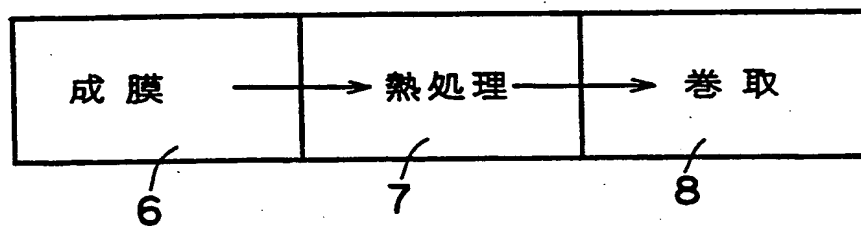


FIG. 3

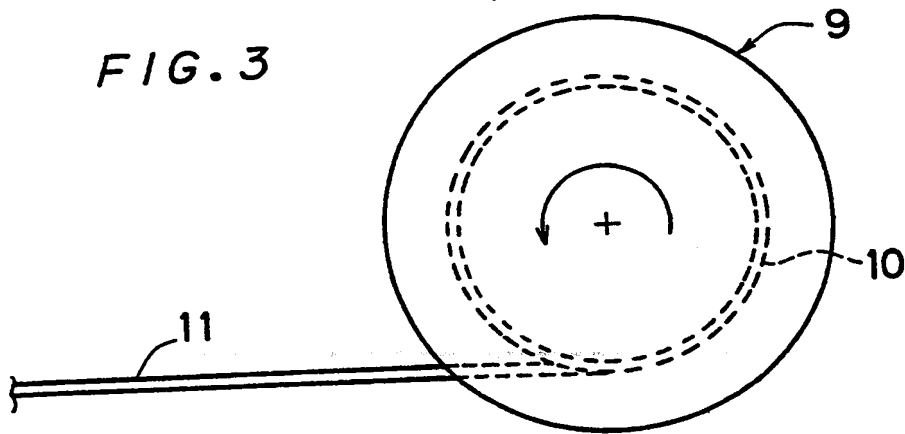


FIG. 4

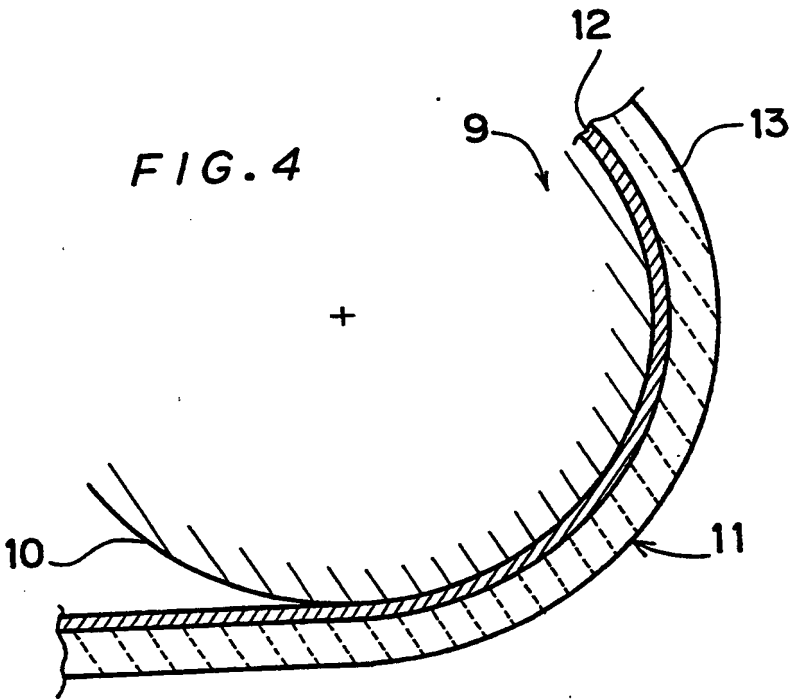


FIG. 5

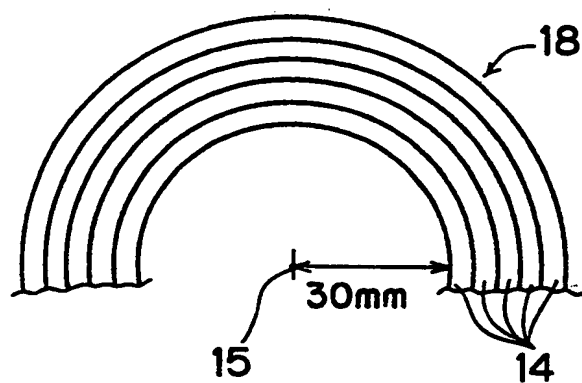
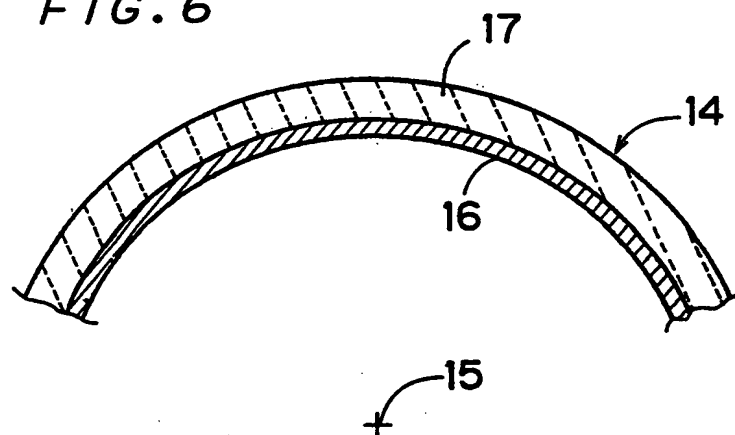


FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00421

I. CLASSIFICATION SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl⁵ H01B13/00, H01B12/06, H01F5/08

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
-----------------------	------------------------

IPC	H01B12/00 - 13/00, H01F5/08
-----	-----------------------------

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1990
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1990

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 1-59713 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 7 March 1989 (07. 03. 89), (Family: none)	1 - 9
A	JP, A, 1-59714 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 7 March 1989 (07. 03. 89), (Family: none)	1 - 9
A	JP, A, 1-59728 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 7 March 1989 (07. 03. 89), (Family: none)	1 - 9

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search
June 13, 1990 (13. 06. 90)

Date of Mailing of this International Search Report
June 25, 1990 (25. 06. 90)

International Searching Authority
Japanese Patent Office

Signature of Authorized Officer

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP90/00421

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁸ H01B13/00, H01B12/06, H01F5/08			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
IPC	H01B12/00-13/00, H01F5/08		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
日本国実用新案公報		1926-1990年	
日本国公開実用新案公報		1971-1990年	
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		請求の範囲の番号
A	JP, A, 1-59713 (松下電器産業株式会社), 7. 3月. 1989 (07. 03. 89), (ファミリーなし)		1-9
A	JP, A, 1-59714 (松下電器産業株式会社), 7. 3月. 1989 (07. 03. 89), (ファミリーなし)		1-9
A	JP, A, 1-59728 (松下電器産業株式会社), 7. 3月. 1989 (07. 03. 89), (ファミリーなし)		1-9
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリーの文献</p>			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 13. 06. 90		国際調査報告の発送日 25.06.90	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 野 田 陽 男	5G 8936

THIS PAGE BLANK (USPTO)